

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-157498

(43)Date of publication of application : 17.06.1997

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
C08G 59/56
C08J 5/24
C08K 5/3445
C08K 5/55
C08K 7/02
C08L 9/02
C08L 29/14
C08L 67/00
C08L 69/00
C08L 71/10
C08L 77/00
C08L 79/08
C08L 81/06

(21)Application number : 07-346838

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 12.12.1995

(72)Inventor : KAWACHI SHINJI
OOSETO HIROKI**(54) EPOXY RESIN COMPOSITION FOR FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL, PREPREG AND FIBER-REINFORCED COMPOSITE MATERIAL****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epoxy resin composition for fiber-reinforced composite material which contains an epoxy resin, particles containing an amine and a boric ester, and shows excellent storage stability, handleability and economy and is useful in structural materials for air crafts or sport gears.

SOLUTION: This composition contains (A) an epoxy resin, (B) an amine with an average particle size of $\leq 10\mu\text{m}$, preferably an imidazole derivative, and (C) a boric ester. In the component B, the distribution of particles of $\geq 20\mu\text{m}$ is preferably less than 10% and the content of the amine in the particles is preferably $\geq 5\text{wt.}\%$, particularly 20-80wt.%. The objective composition is obtained by pre-treating the component B with the component C on its surface and kneading the treated product together with the component A and, when necessary, other raw materials.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-157498

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	NLD		C 0 8 L 63/00	NLD
C 0 8 G 59/56	NJD		C 0 8 G 59/56	NJD
C 0 8 J 5/24	CFC		C 0 8 J 5/24	CFC
C 0 8 K 5/3445	NLB		C 0 8 K 5/3445	NLB
5/55	NLC		5/55	NLC

審査請求 未請求 請求項の数20 F D (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-346838

(22) 出願日 平成7年(1995)12月12日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 河内 真二

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 大背戸 浩樹

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

(74) 代理人 弁理士 伴 俊光

(54) 【発明の名称】 繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物、プリプレグ及び繊維強化複合材料

(57) 【要約】

【課題】 保存安定性が良好で、強化繊維への含浸性の問題のない複合材料マトリックス用エポキシ樹脂およびプリプレグを得る。

【解決手段】 次の成分を含有することを特徴とする複合材料マトリックス用エポキシ樹脂組成物、及びそれを用いたプリプレグ。

A : エポキシ樹脂

B : 平均粒径が10 μ m以下である、アミン系化合物を含有する粒子

C : ホウ酸エステル化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次の成分を含有することを特徴とする繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

A：エポキシ樹脂

B：平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下である、アミン系化合物を含有する粒子

C：ホウ酸エステル化合物

【請求項 2】 アミン系化合物を含有する粒子の粒度分布において、粒径 $20\ \mu\text{m}$ 以上の粒子が 10% 以下である請求項 1 の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂。

【請求項 3】 アミン系化合物を含有する粒子中のアミン系化合物の含有量が $5\text{重量}\%$ 以上である請求項 1 または 2 の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂。

【請求項 4】 アミン系化合物を含有する粒子中のアミン系化合物の含有量が $20\sim 80\text{重量}\%$ である請求項 3 の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂。

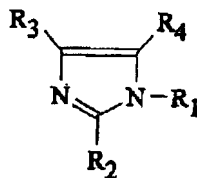
【請求項 5】 アミン系化合物を含有する粒子がホウ酸エステルで予め処理されている請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】 アミン系化合物を含有する粒子がアミン系化合物と熱可塑性樹脂よりなる請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】 アミン系化合物がイミダゾール誘導体である請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 8】 イミダゾール誘導体が次式化 1 に示す化合物である請求項 7 の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【化 1】



$R_1\sim R_2$ は、無置換またはハロゲン、水酸基、シアノ基より選ばれる置換基を 1 個または複数個有するアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、 $R_3\sim R_4$

は、無置換またはハロゲン、水酸基、シアノ基より選ばれる置換基を 1 個または複数個有するアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を表す。

【請求項 9】 イミダゾール誘導体が 1 位に置換基を持たないイミダゾール誘導体とエポキシ化合物の付加物である請求項 7 の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 10】 アミン系化合物により促進作用または触媒作用を受ける硬化剤を含有する請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 11】 アミン系化合物により促進作用または触媒作用を受ける硬化剤がジシアンジアミド、酸無水物系硬化剤、ヒドラジド系硬化剤、フェノール系硬化剤、メルカプタン系硬化剤より選ばれる硬化剤である請求項 10 の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 12】 熱可塑性樹脂、エラストマーまたは熱可塑性エラストマーを含有している請求項 1 ないし 11 のいずれかに記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 13】 熱可塑性樹脂として、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール、フェノキシ樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアリーレンオキシド、ポリアミド、ポリイミドより選ばれる樹脂を含有する請求項 12 の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 14】 エラストマーとしてアクリロニトリル-ブタジエン共重合体を含有する請求項 12 の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 15】 エラストマーとしてエポキシ樹脂またはその硬化剤と反応しうる官能基を有するアクリロニトリル-ブタジエン共重合体を含有する請求項 14 の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂。

【請求項 16】 エポキシ樹脂不溶のエラストマー相を含有する粒子を含有する請求項 1 ないし 13 のいずれかに記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 17】 ポリエステル系またはポリアミド系の熱可塑性エラストマーを含有する請求項 12 の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 18】 無機粒子を含有する請求項 1 ないし 17 のいずれかに記載の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 19】 請求項 1 ないし 18 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物と強化繊維からなるプリプレグ。

【請求項 20】 強化繊維及びマトリックス樹脂からなり、該マトリックス樹脂が請求項 1 ないし 18 のいずれかに記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物であることを特徴とする繊維強化複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、航空機、車両、船舶、建造物などの構造材料、スポーツ用具などに使用される、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維などの強化繊維とエポキシ樹脂組成物からなる繊維強化複合材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 エポキシ樹脂は、その硬化物の機械的特性、電気的特性、熱的特性、耐薬品性、接着性等の諸特性に優れているため、複合材料をはじめ塗料、電気・電子絶縁材料、接着剤等の各分野で使用されている。エポキシ樹脂組成物は未硬化のエポキシ樹脂と硬化剤あるいは

は硬化促進剤を混合することにより反応が開始するため、これらを別々に保管しておき、使用する直前に両者を混合する二液型が一般的である。最近では、用途の多様化により取り扱い性の優れる点から、一液型の要求が高まっている。

【0003】特に、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維などの強化繊維とマトリックス樹脂からなる繊維強化複合材料においては、強化繊維に予めマトリックス樹脂を含浸した中間基材であるプリプレグが多く用いられ、プリプレグを積層後、硬化して材料の成形を行うことが多い。マトリックス樹脂には一液型エポキシ樹脂組成物が多く使用されており、例えばエポキシ樹脂に対してジシアンジアミド、ヒドラジド化合物、三フッ化ホウ素化合物等の潜在性硬化剤が、尿素化合物、イミダゾール化合物等の硬化促進剤と併用されて使用されている。しかし、これらはどれも長期間の保存に充分耐えうるものではなく、樹脂と硬化剤は室温においても反応性があることから、プリプレグの重要な性質であるタック性すなわち粘着性や、ドレープ性すなわち柔軟性が経時的に低下する。そのため、プリプレグを冷凍庫内で保管したり、成形の前にも室温に放置する時間を短縮するなどの工夫をして使用されているのが現状である。

【0004】このような状況から、室温での保存安定性の優れたエポキシ樹脂組成物およびプリプレグの開発が望まれており、例えばエポキシ硬化剤の表面をエポキシ樹脂との反応性がない物質で被覆するマイクロカプセル化が盛んに試みられている。複合材料用にマイクロカプセルを用いるためには、粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である必要がある。 $10\mu\text{m}$ を越えると強化繊維によってマイクロカプセルが濾別分離され、強化繊維中に十分含浸できず、硬化不良や硬化物の物性低下を起こす原因となる。しかし、 $10\mu\text{m}$ 以下の粒径のマイクロカプセルで十分な保存安定性と硬化性が実現できるものはほとんど得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題を解決すること、すなわち保存安定性および硬化性が良好なエポキシ樹脂組成物およびプリプレグを提供すること、またマトリックス樹脂に当該エポキシ樹脂組成物を用いることにより、諸物性の優れた繊維強化複合材料を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物は、次の成分を含有することを特徴とする。

A：エポキシ樹脂

B：平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である、アミン系化合物を含有する粒子

C：ホウ酸エステル化合物

【0007】上記エポキシ樹脂組成物は、アミン系化合

物により促進作用または触媒作用を受ける硬化剤、熱可塑性樹脂、エラストマー、熱可塑性エラストマー、無機粒子より選ばれる成分を1種または複数種含有してもよい。

【0008】また、本発明のプリプレグは、上記のエポキシ樹脂組成物と、強化繊維とからなることを特徴とするプリプレグである。

【0009】さらに、本発明の繊維強化複合材料は、強化繊維およびマトリックス樹脂からなり、該マトリックス樹脂が、上記のエポキシ樹脂組成物の硬化物であることを特徴とするものからなる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のエポキシ樹脂組成物に使用されるエポキシ樹脂としては、分子内に複数のエポキシ基を有する化合物が用いられる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂、フェノール化合物とジシクロペンタジエンの共重合体を原料とするエポキシ樹脂、ジグリシジルレゾルシノール、テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタン、トリス（グリシジルオキシフェニル）メタンのようなグリシジルエーテル型エポキシ樹脂組成物、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジリアミノフェノール、トリグリシジリアミノクレゾール、テトラグリシジルキシレンジアミンのようなグリシジリアミン型エポキシ樹脂およびこれらの混合物を用いることができる。

【0011】本発明のエポキシ樹脂組成物の成分Bであるアミン系化合物を含有する粒子は、アミン系化合物単独、もしくはアミン系化合物と他の成分からなる粒子であって、常温で固体で、エポキシ樹脂にほぼ不溶であるものが用いられる。そして、エポキシ樹脂組成物中に成分Cのホウ酸エステルが存在することにより、粒子表面でアミン系化合物はホウ酸エステルとの錯体となり、硬化剤あるいは硬化触媒としての活性を失う。このことにより、プリプレグの保存安定性の大幅な改善が実現できる。

【0012】アミン系化合物が常温で固体でエポキシ樹脂にほぼ不溶な場合は、そのまま用いることができる。また、アミン系化合物と他の成分、たとえば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、無機物などの他の成分と組み合わせることで上記の条件を満たす粒子としたものも用いることができる。

【0013】アミン系化合物と熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を組み合わせる場合は、両者の固溶体、樹脂中にアミン系化合物に富む相が分散した構造、アミン系化合物に富む相を樹脂が被覆したカプセル型構造などがありうるが、いずれの構造をとってもよい。

【0014】アミン系化合物と熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂からなる粒子の製造は、様々な方法で製造することができる。以下に例を挙げるが、これらに限定されない。

【0015】第1は、アミン系化合物と樹脂の固溶体もしくは混合物を何らかの方法で製造し、これを粉砕する方法である。

【0016】第2は、アミン系化合物と樹脂と溶媒、あるいはアミン系化合物と樹脂前駆体が分散媒中に分散したエマルジョンを作製し、脱溶媒または重合ないし硬化して粒子を得る方法である。この方法を用いると、粒径の制御された粒子が容易に得られる。また、適切な条件を用いることにより、マイクロカプセル型の構造の粒子を得ることもできる。

【0017】第3は、アミン系化合物の粉末の表面に樹脂の被膜を形成する方法である。樹脂溶液によるコーティング、あるいは、粒子表面での重合を行うことで樹脂被膜は形成される。この方法では、粒子はマイクロカプセル型となる。

【0018】アミン系化合物と組み合わせる樹脂として熱可塑性樹脂を用いると、硬化後の樹脂の靱性を向上させる効果があり好ましい。アミン系化合物と熱可塑性樹脂を組み合わせる場合は、エポキシ樹脂組成物の硬化温度で軟化もしくは、エポキシ樹脂へ溶解する樹脂が好ましく用いられる。特に樹脂自体の軟化点は高いが、硬化温度でエポキシ樹脂に溶解する樹脂を用いると、エポキシ樹脂の耐熱性を損ねる恐れがないため、最も好ましい。このような樹脂として、例えばポリスルホン、ポリエーテルイミドを用いることができる。

【0019】無機物と組み合わせる方法も可能である。たとえば、アミン系化合物と無機微粒子の混合物を粉砕する方法、アミン系化合物の表面に無機微粒子を吸着させて被覆する方法、無機中空粒子中にアミン系化合物を埋め込む方法、ゼオライトのような多孔性鉱物の空孔あるいはモンモリロナイトのような層状鉱物の層間にアミン系化合物分子を吸着させる方法がある。

【0020】アミン系化合物と他の成分を組み合わせる場合、アミン系化合物の粒子中での含有量は5重量%以上であることが好ましく、20重量%から80重量%の範囲であればさらに好ましい。

【0021】アミン系化合物を含有する粒子は、これを配合した樹脂組成物をマトリックス樹脂として、複合材料を作製する場合、粒径の大きい粒子は、強化繊維中に入り込まないため、強化繊維束中の硬化剤量が少なくなり、部分的に硬化不足になってしまう。このような現象は、硬化後の複合材料の物性の低下を招くため好ましくない。そこで本発明においては、アミン系化合物を含有する粒子は、平均粒径が10 μ m以下であることが必要であり、好ましくは5 μ m以下である。ここで、平均粒径は体積平均を意味する。また粗大粒子の存在は少ない

ことが好ましく、具体的には、粒径20 μ m以上の粒子が体積分率で10%以下である粒度分布を持つことが好ましい。平均粒径、粒度分布の測定には、レーザ回折型の粒度分布測定装置を用いることが好ましい。

【0022】アミン系化合物としては、1級アミン、2級アミン、3級アミン、イミン、塩基性窒素を含む複素環から選ばれる構造を有する有機化合物が用いられる。具体的には、下記のような化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0023】以下のような脂肪族アミン。エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、4-アミノメチルオクタメチレンジアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、メンレンジアミン、イソホレンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン。あるいは、ポリアミノアミドなどのような高分子型のもの。

【0024】以下のような芳香族アミン。4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、キシリレンジアミン、ジメチルベンジルアミン、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール。あるいは、アニリン誘導体とホルムアルデヒドの重合物のような高分子型のもの。

【0025】イミンは、1級アミンとアルデヒドもしくはケトンとを反応させて得られるものである。通常ケトンとの反応で得られるケチミンが主として用いられる。

【0026】塩基性窒素を含む複素環としては、ピリジン、ピペリジン、ピペラジン、ピロール、ピロリジン、ピロリン、イミダゾール、イミダゾリジン、イミダゾリン、ピラゾール、オキサゾール、オキサゾリン、ピラジン、ピリミジン、インドール、プリン、キノリン、キノキサリン、キヌクリジン、モルホリン、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデカンなどを挙げることででき、これらおよびこれらの置換基誘導体を用いることができる。また、ポリビニルピリジンのような高分子型のものを用いることもできる。

【0027】これらのアミン系化合物のうち、1級アミンや2級アミンのように窒素原子上に活性水素を有する化合物はエポキシ樹脂と付加型の反応を行い、3級アミンのように活性水素をもたない3級窒素原子を有する化合物はエポキシ樹脂と触媒型の反応を行う。

【0028】アミン系化合物は、単独で硬化剤として作

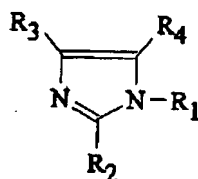
用するばかりでなく、他のエポキシ樹脂用硬化剤の硬化促進剤または硬化触媒として作用する。硬化促進剤または硬化触媒として用いる場合は、アミン系化合物は活性水素を窒素原子上にもたないものが好ましい。アミン系化合物による促進作用または触媒作用を受けるようなエポキシ樹脂用硬化剤としては、ジシアンジアミド、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸などの無水物系硬化剤、アジピン酸ジヒドラジド、ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジドなどのヒドラジド系硬化剤、ノボラック樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン、1, 1, 1-トリスヒドロキシフェニルエタン、1, 1, 2, 2-テトラキスヒドロキシフェニルエタンなどのフェノール系硬化剤、メルカプトプロピオン酸エステル、チオグリコール酸エステルなどのメルカプタン系硬化剤を用いることができ、本発明のエポキシ樹脂組成物に配合することができる。

【0029】単独で硬化剤として用いる用途にも、他の硬化剤の硬化触媒として用いる用途にも適用可能なアミン系化合物として、1-位に置換基を有するイミダゾール誘導体がある。1-位に置換基を有するイミダゾール誘導体は、反応性が高く、低温硬化や速硬化が可能であること、硬化物の耐熱性、低吸水性に優れることなどの好ましい性質を持つが、反応性の高さゆえに保存安定性が損なわれるため、一液型の複合材料用エポキシ樹脂組成物に用いられることはほとんどなかった。ところが、本発明の複合材料用エポキシ樹脂組成物のアミン系化合物として1-位に置換基を有するイミダゾール誘導体を用いると、極めて優れた保存安定性を示す組成物が得られる。

【0030】1-位に置換基を有するイミダゾール誘導体として具体的には、次式化2に示すイミダゾール誘導体が好ましい。

【0031】

【化2】



【0032】式中、R₁ ~ R₂ は、無置換またはハロゲン、水酸基、シアノ基より選ばれる置換基を1個または複数個有するアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、R₃ ~ R₄ は、無置換またはハロゲン、水酸基、シアノ基より選ばれる置換基を1個または複数個有するアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を表す。

【0033】ここでアルキル基とは、飽和炭化水素より

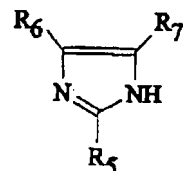
誘導される置換基を意味し、直鎖でも、分岐を有しても、環状構造を有してもよい。アリール基とは、芳香族炭化水素より誘導される置換基で、自由原子価が芳香環上にあるものを意味し、フェニル基のように芳香環のみからなるものでも、トリル基のような芳香族炭化水素構造を部分構造として有するものでもよい。アラルキル基とは、アリール基を置換基として有するアルキル基を意味する。

【0034】上式に示すイミダゾール誘導体の具体例としては、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-エチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-エチル-5-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-イソプロピルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-ウンデシルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-ヘプタデシルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-フェニルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-5-メチルイミダゾールなどを挙げるができる。

【0035】1-位に置換基を有するイミダゾール誘導体として、次式化3に示す1-位に置換基をもたないイミダゾール誘導体とエポキシ化合物の反応により得られる付加物もまた好ましい。

【0036】

【化3】



【0037】式中、R₅ は、無置換またはハロゲン、水酸基、シアノ基より選ばれる置換基を1個または複数個有するアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、R₆ ~ R₇ は、無置換またはハロゲン、水酸基、シアノ基より選ばれる置換基を1個または複数個有するアルキル基、アリール基、アラルキル基または水素原子を表す。

【0038】付加物の合成に用いる1-位に置換基をもたないイミダゾール誘導体の具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、4, 5-ビスヒドロキシメチル-2-フェニルイミダゾール、5-ヒドロキシメチル-4-メチル-2-フェニルイミダゾール

ール、4-ベンジル-5-ヒドロキシメチル-2-フェニルイミダゾール、4, 5-ビスヒドロキシメチル-2-フェニルイミダゾールなどを挙げることができる。

【0039】付加物の合成に用いるエポキシ化合物としては、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテルなどのモノエポキシ化合物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂などのジエポキシ化合物が用いられる。

【0040】本発明のエポキシ樹脂組成物に用いるホウ酸エステル化合物は下記一般式で表される化合物を用いることができ、上記アミン系化合物の表面処理剤として使用される。



(式中、 $R_8 \sim R_{10}$ はアルキル基、アラルキル基または、アリール基を表す。)

【0041】ホウ酸エステル化合物の代表的なものとしては、ホウ酸トリメチルエステル、ホウ酸トリエチルエステル、ホウ酸トリプロピルエステル、ホウ酸トリスプロピルエステル、ホウ酸トリブチルエステル、ホウ酸トリスブチルエステル、ホウ酸トリtert-ブチルエステル、ホウ酸トリペンチルエステル、ホウ酸トリヘキシルエステル、ホウ酸トリオクチルエステル、ホウ酸トリヘキサデシルエステル、ホウ酸トリオクタデシルエステル、ホウ酸トリクレジルエステル、ホウ酸トリヘキサデシルエステル、ホウ酸トリシクロヘキシルエステル、ホウ酸トリフェニルエステル、ホウ酸トリトリルエステル、ホウ酸トリベンジルエステル、ホウ酸ジメチルエステル、ホウ酸ジエチルエステル、及びホウ酸モノメチルエステル等がある。これらのホウ酸エステル類化合物は、有毒性、金属腐食性について問題がない。

【0042】これらホウ酸エステル化合物は単独で用いてもよく、またシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤及びジルコアルミネートカップリング剤等と併用しても差し支えない。

【0043】また、アミン系化合物の付加反応の制御または酸化防止のため、フェノール系化合物などの添加剤を加えてもよい。添加するフェノール系化合物としては、特開平6-172495号公報記載のピロガロール、フェノール樹脂などの化合物、およびヒンダードフェノール系酸化防止剤、トコフェロール系酸化防止剤などが用いられる。

【0044】本発明のエポキシ樹脂組成物は、予めホウ酸エステル化合物で表面処理を施したアミン系化合物を含む粒子をエポキシ樹脂および他の原料と混練することにより得られる。表面処理の方法としては、ミキサー中で攪拌する方法、あるいは、特開平6-73156号公報に記載されるように、気流型粉碎機または気流型分級機中で接触させる方法が用いられる。

【0045】また、本発明のエポキシ樹脂組成物は、ア

ミン系化合物及びホウ酸エステル化合物を個別にエポキシ樹脂および他の原料に加えた後、攪拌混練することによっても得られる。後者の製造方法の場合、ホウ酸エステル化合物はエポキシ樹脂との反応性がないので、エポキシ樹脂中でアミン系化合物含有粒子の表面がホウ酸エステル化合物により処理される。また、混練時にアミン系化合物含有粒子の表面処理が破壊されても修復が可能であることを示唆するものである。

【0046】ホウ酸エステル化合物とエポキシ樹脂、フェノール化合物を予め配合したものが、四国化成工業(株)より商品名“キュアダクト”L-01Bとして市販されている。本発明のエポキシ樹脂組成物の調製には、このような市販品を使用することもできる。

【0047】本発明の複合材料用エポキシ樹脂組成物はエポキシ樹脂、アミン系化合物、ホウ酸エステル化合物の他に、他の硬化剤、熱可塑性樹脂、エラストマー、熱可塑性エラストマー、無機粒子などを配合することができる。

【0048】他の硬化剤を配合する場合は、特に限定されないが、前述のアミン系化合物により促進作用または触媒作用を受けるものが好ましい。

【0049】熱可塑性樹脂、エラストマー、熱可塑性エラストマーは、エポキシ樹脂組成物の粘度調整、プリプレグのタック性調整、硬化過程におけるフロー制御、硬化物の靱性向上、強化繊維との接着性向上などの目的で添加される。

【0050】熱可塑性樹脂としては、特に限定されないが、エポキシ樹脂に溶解が容易なものが好ましく用いられる。また、エポキシ樹脂に不溶の熱可塑性樹脂であっても、微粒子化したものであれば、好ましく配合することができる。具体的には、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール、フェノキシ樹脂、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリーレンオキシド、ポリスルホン、ポリアミド、ポリイミドが好ましく用いられる。

【0051】アクリル樹脂はアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの重合体で、代表的なものは、ポリメタクリル酸メチルである。市販品としては、“デルベット”(旭化成工業(株)製)、“アクリベット”(三菱レイヨン(株)製)などがある。ポリビニルアセ

タールはポリビニルアルコールをホルムアルデヒドやアセトアルデヒドなどのカルボニル化合物でアセタール化した樹脂で、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタールが挙げられる。市販品には、“デンカブチラール”および“デンカホルマール”(電気化学工業(株)製)、“ビニレック”(チッソ(株)製)などがある。フェノキシ樹脂はビスフェノールAとエポクロロヒドリンを縮合させて得られる樹脂で、市販品には“UCA R”PKHP(ユニオンカーバイド社製)などがある。ポリエステルは、主鎖にカルボン酸エステル結合を有するポリマーである。市販品には“バイロン”(東洋紡績

(株) 製) などが挙げられる。ポリカーボネートは、主鎖に炭酸エステル結合を有するポリマーで、ビスフェノールAカーボネートが代表的である。市販品には、“パンライト”(帝人化成(株)製)などがある。ポリアリーレンオキシドは、芳香族二価基と酸素原子が交互に配列した主鎖構造を有する樹脂である。市販品には、“ノリル”(ジェネラル・エレクトリック社製)などがある。ポリスルホン主鎖にスルホン基を有する樹脂である。他にエーテル結合などを主鎖に有する場合が多い。市販品には“Vitrex”(三井東圧化学(株)製)、“UDELL”(ユニオン・カーバイド社製)がある。ポリアミドは、主鎖にカルボン酸アミド構造を有する樹脂である。市販品には、“マクロメルト”(ヘンケル白水(株)製)、“アミラン”CM4000(東レ(株)製)がある。ポリイミドは、主鎖にジカルボン酸イミド構造を有する樹脂である。他にエーテル結合やアミド結合を有する場合もある。市販品には“ウルテム”(ジェネラル・エレクトリック社製)、“Matrimid”5218などがある。

【0052】これらのうち、ポリスルホン、ポリアリーレンオキシド、ポリイミドは、耐熱性の要求される用途に適する。ポリビニルホルマールは樹脂フロー制御、およびプリプレグのタック性の向上効果に優れる。ポリスルホン、ポリビニルホルマールは炭素繊維との接着性を向上させる効果があり、層間剪断強度、圧縮強度、曲げ強度などの向上が得られる。

【0053】エラストマーとしては、アクリロニトリルとブタジエンを原料とする共重合体がエポキシ樹脂に対する溶解性に優れるため好ましく用いられる。特に、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基などのエポキシ樹脂またはその硬化剤と反応しうる官能基を有するものを用いると、硬化物の靱性向上効果が大きいので、特に好ましい。

【0054】また、エポキシ樹脂不溶のエラストマー相を含有する粒子も好ましく用いることができる。架橋したエラストマー粒子そのものを用いることもできるが、特にエポキシ樹脂不溶のエラストマー粒子の表面を非エラストマー成分で被覆したコアシェル型エラストマー粒子を特に好ましく用いることができる。この場合被覆する成分はポリメタクリル酸メチルのようにエポキシ樹脂に溶解、あるいは膨潤するものでもよく、むしろ粒子のエポキシ樹脂中への分散が良好になるため好ましい。エポキシ樹脂不溶のエラストマー相を含有する粒子を用いた場合は、樹脂硬化物の耐熱性が通常のエラストマーより優れるという利点がある。

【0055】これらのエラストマーの添加には、靱性の向上効果、およびプリプレグのタック性の向上効果がある。特に粒径が0.1~0.3 μ m程度の微細なコアシェル型エラストマー粒子を配合した場合、靱性の向上効果が著しい。

【0056】熱可塑性エラストマーとしては、エポキシ樹脂に溶解が容易なものが好ましく用いられる。具体的には、ソフトセグメントとしてポリエーテル構造、ハードセグメントとして、芳香族ポリエステルまたは脂肪族ポリアミド構造をもつブロック共重合体が好ましい。市販のポリエステル系熱可塑性エラストマーとしては、東レ・デュポン社製“ハイトレル”、東洋紡績(株)製“ペルブレン”、アクゾ社製“ARNITEL”、ジェネラル・エレクトリック社製“LOMOND”を、市販のポリアミド系熱可塑性エラストマーとしては、ヒュルス社製“VESTAMID”、ATO CHEM社製“PEBAX”、EMS社製“グリラックスA”、三菱化成(株)製“NOVAMID”などを挙げることができる。これらの熱可塑性エラストマーの添加は、硬化物の靱性向上、またプリプレグのマトリックス樹脂として用いた場合のタック向上などの効果がある。また、通常のエラストマーを添加した場合より、硬化物の耐熱性が優れる。

【0057】本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物には、さらにシリカ、アルミナ、酸化チタン、ジルコニア、粘土鉱物、タルク、雲母、フェライトなどの無機粒子を配合することができる。これらの添加には、樹脂組成物の粘度を高め、また樹脂フローを小さくする粘度調整効果、樹脂硬化物の弾性率、耐熱性を向上させる効果、耐摩耗性を向上させる効果がある。また、金属、カーボンブラック、酸化銅、酸化スズなどの粒子を導電性向上のために配合することもできる。

【0058】本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂を強化繊維に含浸させ、加熱を行うことにより、繊維強化複合材料を得ることができる。強化繊維としては、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ポロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維等が用いられる。この中では強度、弾性率とも優れ、比重の小さい炭素繊維が、比強度、比弾性率に優れる繊維強化複合材料が得られるため、特に好ましい。

【0059】繊維強化複合材料用エポキシ樹脂と強化繊維から直接繊維強化複合材料を得る方法としては、強化繊維の織物やマットなどにエポキシ樹脂組成物を塗布し、ローラーなどで加圧含浸させた後、加熱硬化するウェットレイアップ法、強化繊維束にエポキシ樹脂組成物を含浸させてマンドレルと称する型に巻き付け、加熱硬化して成形するフィラメントワインディング法、強化繊維をエポキシ樹脂組成物に含浸させながら所定の形状を有する加熱ダイに供給し、連続的に引き取ることにより賦形と加熱硬化を行って製品を得るブルルージョン法、連続あるいは所定寸法に切断した強化繊維とともにエポキシ樹脂組成物をシート成形機に供給して加圧含浸し、シート状材料を得るシート・モールドディング・コンバウンド法、強化繊維の織物やマットを予め製品の形状に賦形したプリフォームを金型内に配置し、エポキシ樹脂

脂組成物を金型に注入して硬化するレジン・トランスファー・モールドイング法等の方法を用いることができる。これらの方法においては従来は二液型のエポキシ樹脂組成物を用いることが多く、二液混合後の可使用時間が短いため、プロセス上の制限が多かったが、本発明のエポキシ樹脂組成物は一液で使用する事が可能であり、可使用時間の制限も実用上ないためプロセス上の自由度が大きく有利である。

【0060】また、強化繊維に未硬化のエポキシ樹脂組成物を含浸させて、シート、テープあるいは紐状にしたプリプレグという中間体を用いて繊維強化複合材料用を得ることができる。プリプレグは一液型のエポキシ樹脂を使用するため、従来のものは、保存安定性が悪く、冷凍保管が必要であった。本発明のエポキシ樹脂組成物は保存安定性に優れるため、冷蔵保管あるいは室温保管が

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”828
(油化シェルエポキシ(株)製) 70部
- ・フェノールノボラック型エポキシ樹脂“エピコート”154
(油化シェルエポキシ(株)製) 30部
- ・イミダゾールとビスフェノールA型エポキシ樹脂の付加物
“キュアダクト”P-0505(四国化成工業(株)製) 20部
(平均粒径2.1 μ m、10 μ m以上の粒子0%)
- ・ホウ酸トリブチルエステル(アルドリッチ・ケミカル社製) 0.5部

【0062】上記エポキシ樹脂組成物を、フィルムコーターを用いて離型紙上に塗布し、樹脂フィルムを作製した。樹脂フィルムの目付は37g/m²であった。この樹脂フィルムを一方向に引き揃えシート状とした炭素繊維“トレカ”T700S(東レ(株)製、目付150g/m²)の両面から加熱加圧含浸し、プリプレグを得た。このプリプレグのガラス転移温度をDSC法(示差走査熱量分析法)で測定したところ、-11℃であっ

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”828
(油化シェルエポキシ(株)製) 70部
- ・フェノールノボラック型エポキシ樹脂“エピコート”154
(油化シェルエポキシ(株)製) 30部
- ・イミダゾールとビスフェノールA型エポキシ樹脂の付加物
“キュアダクト”P-0505(四国化成工業(株)製) 20部
- ・ホウ酸トリブチルエステルとフェノール樹脂と
ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物
“キュアダクト”I-01B(四国化成工業(株)製) 11部

【0064】上記エポキシ樹脂組成物から、実施例1と同様にしてプリプレグを得た。このプリプレグのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、-10℃であった。このプリプレグを40℃で30日間放置した後の、ガラス転移温度を測定したところ6℃であった。上記プリプレグを8枚積層し、130℃、2時間の条件下で硬化して得られた複合材料のガラス転移温度をDSC法で測定したところ、142℃であった。

【0065】実施例3

(1) イミダゾール・エポキシ付加物の調製

可能になり、従来品と比較してはるかに使いやすい。プリプレグにおける強化繊維の形状は特に限定されるものではなく、例えば、一方向に引き揃えられた長繊維、トウ、織物、マット、ニット、組み紐等がある。プリプレグの製造には、例えば、エポキシ樹脂組成物をリバースロールコーターなどを用いて離型紙の上に塗布して樹脂フィルムを作製し、強化繊維の片面または両面から樹脂フィルムを重ね、加熱加圧して強化繊維に含浸させる方法などを用いることができる。

【0061】

【実施例】以下、実施例により本発明をより詳細に説明する。

実施例1

以下の材料を混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

た。このプリプレグを40℃で30日間放置した後の、ガラス転移温度を測定したところ5℃であった。上記プリプレグを8枚積層し、130℃、2時間の条件下で硬化して得られた複合材料のガラス転移温度をDSC法で測定したところ、144℃であった。

【0063】実施例2

以下の材料を混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

2-メチルイミダゾール30部とキシレン90部を攪拌しながら120℃に加熱して溶解した。攪拌を継続しながらフェニルグリシジルエーテル87部を1時間かけて滴下し、さらに30分間攪拌を続け反応させた。次いで減圧下でキシレンを除去した後、70℃で24時間乾燥して粘稠な液体のイミダゾール・エポキシ付加物を得た。

【0066】(2) イミダゾール・エポキシ付加物含有粒子の調製

このイミダゾール・エポキシ付加物50部とポリエー

ルイミド“ウルテム”1000(軟化点219℃、ゼネラル・エレクトリック社製)50部を塩化メチレン400部に溶解して8000rpmで攪拌しながら、ポリビニルアルコール(ケン化度87モル%、重合度500)を5重量%溶解した水溶液600部を徐々に添加してエマルジョン溶液を得た。次いで15rpmで攪拌しながら50℃まで徐々に加熱し、2時間かけて塩化メチレンを除去し微粒子の水分散物を得た。この分散物をろ過、

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”828
(油化シェルエポキシ(株)製) 70部
- ・フェノールノボラック型エポキシ樹脂“エピコート”154
(油化シェルエポキシ(株)製) 30部
- ・(2)で調製したイミダゾール・エポキシ付加物含有粒子 10部
- ・ホウ酸トリブチルエステルとフェノール樹脂と
ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物
“キュアダクト”L-01B(四国化成工業(株)製) 11部

【0068】上記エポキシ樹脂組成物から、実施例1と同様にしてプリプレグを得た。このプリプレグのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、-11℃であった。このプリプレグを40℃で180日放置した後の、
20 ガラス転移温度を測定したところ9℃であった。上記プリプレグを8枚積層し、130℃、2時間の条件下で硬化して得られた複合材料パネルのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、143℃であった。

【0069】実施例4

(1) イミダゾール含有粒子の調製

1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール25部とポリエーテルイミド“ウルテム”1000 75部を塩化メ

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”828
(油化シェルエポキシ(株)製) 30部
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”1001
(油化シェルエポキシ(株)製) 35部
- ・フェノールノボラック型エポキシ樹脂“エピコート”154
(油化シェルエポキシ(株)製) 35部
- ・(1)で調製したイミダゾール含有粒子 10部
- ・ホウ酸トリブチルエステルとフェノール樹脂と
ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物
“キュアダクト”L-01B(四国化成工業(株)製) 11部

【0071】上記エポキシ樹脂組成物から、実施例1と同様にしてプリプレグを得た。このプリプレグのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、2℃であった。このプリプレグを40℃で180日間放置した後の、ガラス転移温度を測定したところ5℃であった。上記プリ

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”828
(油化シェルエポキシ(株)製) 30部
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”1001
(油化シェルエポキシ(株)製) 35部
- ・フェノールノボラック型エポキシ樹脂“エピコート”154
(油化シェルエポキシ(株)製) 35部
- ・イミダゾールとビスフェノールA型エポキシ樹脂の付加物

洗浄し室温で24時間真空乾燥してイミダゾール・エポキシ付加物含有粒子を得た。レーザ回折式粒度分布測定装置SALD-200A((株)島津製作所製)で粒度分布を測定したところ、平均粒径は3μm、20μm以下の粒子は0%であった。

【0067】(3) エポキシ樹脂組成物の調製

以下の材料を混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

チレン675部に溶解して3000rpmで攪拌しながら、高級アルコール硫酸エステルソーダ(“モノゲン”Y-100、第一工業製薬(株)製)を1重量%溶解した水溶液900部を徐々に添加してエマルジョン溶液を得た。次いで15rpmで攪拌しながら60℃まで徐々に加熱し、2時間かけて塩化メチレンを除去し微粒子の水分散物を得た。この分散物をろ過、洗浄し室温で24時間真空乾燥して、イミダゾール含有粒子を得た。平均粒径は4μm、粒径10μm以上の粒子は0%であった。

【0070】(2) エポキシ樹脂組成物の調製

以下の材料を混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

プリプレグを8枚積層し、130℃、2時間の条件下で硬化して得られた複合材料パネルのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、146℃であった。

【0072】実施例5

以下の材料を混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

17

18

- “キュアダクト” P-0505 (四国化成工業 (株) 製) 5部
- ・ホウ酸トリブチルエステルとフェノール樹脂と
ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物
- “キュアダクト” L-01B (四国化成工業 (株) 製) 2. 5部
- ・ジシアンジアミド 4部

【0073】上記エポキシ樹脂組成物から、実施例1と同様にしてプリプレグを得た。このプリプレグのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、0℃であった。このプリプレグを40℃で30日間放置した後の、ガラス転移温度を測定したところ1℃であった。上記プリブ

レグを8枚積層し、130℃、2時間の条件下で硬化して得られた複合材料パネルのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、151℃であった。

【0074】実施例6

以下の材料を混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂 “エピコート” 828
(油化シェルエポキシ (株) 製) 30部
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂 “エピコート” 1001
(油化シェルエポキシ (株) 製) 35部
- ・フェノールノボラック型エポキシ樹脂 “エピコート” 154
(油化シェルエポキシ (株) 製) 35部
- ・実施例4 (1) で調製したイミダゾール含有粒子 4部
- ・ホウ酸トリブチルエステルとフェノール樹脂と
ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物
- “キュアダクト” L-01B (四国化成工業 (株) 製) 2. 5部
- ・ジシアンジアミド 4部

【0075】上記エポキシ樹脂を130℃で2時間加熱して硬化した樹脂板の曲げ弾性率測定を行った。曲げ弾性率は3230MPaであった。上記エポキシ樹脂組成物から、実施例1と同様にしてプリプレグを得た。このプリプレグのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、-1℃であった。このプリプレグを40℃で180日間放置した後の、ガラス転移温度を測定したところ0

℃であった。上記プリプレグを8枚積層し、130℃、2時間の条件下で硬化して得られた複合材料パネルのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、141℃であった。このパネルの層間剪断強度を測定したところ、64MPaであった。

【0076】実施例7

以下の材料を混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂 “エピコート” 828
(油化シェルエポキシ (株) 製) 70部
- ・フェノールノボラック型エポキシ樹脂 “エピコート” 154
(油化シェルエポキシ (株) 製) 30部
- ・イミダゾールとビスフェノールA型エポキシ樹脂の付加物を
ホウ酸エステルとフェノール樹脂で表面処理した粒子 20部

【0077】上記エポキシ樹脂組成物から、実施例1と同様にしてプリプレグを得た。このプリプレグのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、-8℃であった。このプリプレグを40℃で30日間放置した後の、ガラス転移温度を測定したところ7℃であった。上記ブ

リプレグを8枚積層し、130℃、2時間の条件下で硬化して得られた複合材料のガラス転移温度をDSC法で測定したところ、140℃であった。

【0078】比較例1

以下の材料を混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂 “エピコート” 828
(油化シェルエポキシ (株) 製) 70部
- ・フェノールノボラック型エポキシ樹脂 “エピコート” 154
(油化シェルエポキシ (株) 製) 30部
- ・イミダゾールとビスフェノールA型エポキシ樹脂の付加物
“キュアダクト” P-0505 (四国化成工業 (株) 製) 20部

【0079】上記エポキシ樹脂組成物から、実施例1と同様にしてプリプレグを得た。このプリプレグのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、-8℃であった。このプリプレグを40℃で5日間放置した後の、ガラス転移温度を測定したところ42℃であった。上記ブ

リプレグを8枚積層し、130℃、2時間の条件下で硬化して得られた複合材料パネルのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、144℃であった。

【0080】比較例2

以下の材料を混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

50

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”828
(油化シェルエポキシ(株)製) 70部
- ・フェノールノボラック型エポキシ樹脂“エピコート”154
(油化シェルエポキシ(株)製) 30部
- ・実施例3(2)で調製したイミダゾール・エポキシ付加物含有粒子 10部

【0081】上記エポキシ樹脂組成物から、実施例1と同様にしてプリプレグを得た。このプリプレグのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、-9℃であった。このプリプレグを40℃で180日間放置した後の、ガラス転移温度を測定したところ2℃であった。上

記プリプレグを8枚積層し、130℃、2時間の条件下で硬化して得られた複合材料パネルのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、150℃であった。

【0082】比較例3

以下の材料を混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”828
(油化シェルエポキシ(株)製) 30部
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”1001
(油化シェルエポキシ(株)製) 35部
- ・フェノールノボラック型エポキシ樹脂“エピコート”154
(油化シェルエポキシ(株)製) 35部
- ・実施例4(1)で調製したイミダゾール含有粒子 10部

【0083】上記エポキシ樹脂組成物から、実施例1と同様にしてプリプレグを得た。このプリプレグのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、1℃であった。このプリプレグを40℃で180日間放置した後の、ガラス転移温度を測定したところ13℃であった。上記プ

リプレグを8枚積層し、130℃、2時間の条件下で硬化して得られた複合材料パネルのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、146℃であった。

【0084】比較例4

以下の材料を混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”828
(油化シェルエポキシ(株)製) 30部
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”1001
(油化シェルエポキシ(株)製) 35部
- ・フェノールノボラック型エポキシ樹脂“エピコート”154
(油化シェルエポキシ(株)製) 35部
- ・イミダゾールとビスフェノールA型エポキシ樹脂の付加物
“キュアダクト”P-0505(四国化成工業(株)製) 5部
- ・ジシアンジアミド 4部

【0085】上記エポキシ樹脂組成物から、実施例1と同様にしてプリプレグを得た。このプリプレグのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、1℃であった。このプリプレグを40℃で5日間放置した後の、ガラス転移温度を測定したところ20℃であった。上記プリプ

レグを8枚積層し、130℃、2時間の条件下で硬化して得られた複合材料パネルのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、152℃であった。

【0086】比較例5

以下の材料を混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”828
(油化シェルエポキシ(株)製) 30部
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”1001
(油化シェルエポキシ(株)製) 35部
- ・フェノールノボラック型エポキシ樹脂“エピコート”154
(油化シェルエポキシ(株)製) 35部
- ・実施例4(1)で調製したイミダゾール含有粒子 4部
- ・ジシアンジアミド 4部

【0087】上記エポキシ樹脂組成物から、実施例1と同様にしてプリプレグを得た。このプリプレグのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、0℃であった。このプリプレグを40℃で180日間放置した後の、ガラス転移温度を測定したところ12℃であった。上記プ

リプレグを8枚積層し、130℃、2時間の条件下で硬化して得られた複合材料パネルのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、144℃であった。

【0088】実施例8

以下の材料を混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”828

21

22

- (油化シェルエポキシ(株)製) 40部
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”1001
- (油化シェルエポキシ(株)製) 60部
- ・実施例4(1)で調製したイミダゾール含有粒子 4部
- ・ホウ酸トリブチルエステルとフェノール樹脂と
ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物
- “キュアダクト”L-01B(四国化成工業(株)製) 2.5部
- ・ジシアンジアミド 4部

【0089】上記エポキシ樹脂を130℃で2時間加熱して硬化した樹脂板の靱性測定をSENB法を用いて行った。樹脂靱性は230J/cm²であった。上記エポキシ樹脂組成物から、実施例1と同様にしてプリプレグを得た。このプリプレグのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、-5℃であった。このプリプレグを40℃で180日間放置した後の、ガラス転移温度を測定したところ-3℃であった。

【0090】実施例9

以下の材料を混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”828
- (油化シェルエポキシ(株)製) 33部
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”1001
- (油化シェルエポキシ(株)製) 60部
- ・末端カルボキシル基変性アクリロニトリル-ブタジエンゴム
- “Hycar”CTBN 1300X13(宇部興産(株)製)
- 50部と“エピコート”828 50部の予備反応物 14部
- ・実施例4(1)で調製したイミダゾール含有粒子 4部
- ・ホウ酸トリブチルエステルとフェノール樹脂と
ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物
- “キュアダクト”L-01B(四国化成工業(株)製) 2.5部
- ・ジシアンジアミド 4部

【0091】上記エポキシ樹脂を130℃で2時間加熱して硬化した樹脂板の靱性測定をSENB法を用いて行った。樹脂靱性は1100J/cm²であった。上記エポキシ樹脂組成物から、実施例1と同様にしてプリプレグを得た。このプリプレグのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、-7℃であった。このプリプレグを40℃で180日間放置した後の、ガラス転移温度を測定したところ-5℃であった。

【0092】実施例10

以下の材料を混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”828
- (油化シェルエポキシ(株)製) 40部
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”1001
- (油化シェルエポキシ(株)製) 60部
- ・コアシェルゴム粒子“バラロイド”EXL2655 7部
- ・実施例4(1)で調製したイミダゾール含有粒子 4部
- ・ホウ酸トリブチルエステルとフェノール樹脂と
ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物
- “キュアダクト”L-01B(四国化成工業(株)製) 2.5部
- ・ジシアンジアミド 4部

【0093】上記エポキシ樹脂を130℃で2時間加熱して硬化した樹脂板の靱性測定をSENB法を用いて行った。樹脂靱性は1190J/cm²であった。上記エポキシ樹脂組成物から、実施例1と同様にしてプリプレグを得た。このプリプレグのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、-4℃であった。このプリプレグを40℃で180日間放置した後の、ガラス転移温度を測定したところ-3℃であった。

【0094】実施例11

以下の材料を混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”828
- (油化シェルエポキシ(株)製) 40部
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート”1001
- (油化シェルエポキシ(株)製) 60部
- ・ポリアミド系熱可塑性エラストマー“PEBAX”4033 7部

23

24

- ・実施例4(1)で調製したイミダゾール含有粒子 4部
- ・ホウ酸トリブチルエステルとフェノール樹脂と
ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物
- “キュアダクト” L-01B (四国化成工業(株)製) 2. 5部
- ・ジシアンジアミド 4部

【0095】上記エポキシ樹脂を130℃で2時間加熱して硬化した樹脂板の靱性測定をSENB法を用いて行った。樹脂靱性は950J/cm²であった。上記エポキシ樹脂組成物から、実施例1と同様にしてプリプレグを得た。このプリプレグのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、-3℃であった。このプリプレグを4

0℃で180日間放置した後の、ガラス転移温度を測定したところ0℃であった。

【0096】実施例12

(1) エポキシ樹脂組成物の調製

以下の材料を混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート” 828
(油化シェルエポキシ(株)製) 30部
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート” 1001
(油化シェルエポキシ(株)製) 35部
- ・フェノールノボラック型エポキシ樹脂“エピコート” 154
(油化シェルエポキシ(株)製) 35部
- ・ポリビニルホルマール“ビニレック” K 7部
- ・実施例4(1)で調製したイミダゾール含有粒子 10部
- ・ホウ酸トリブチルエステルとフェノール樹脂と
ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物
- “キュアダクト” L-01B (四国化成工業(株)製) 11部

【0097】上記エポキシ樹脂組成物から、実施例1と同様にしてプリプレグを得た。このプリプレグのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、2℃であった。このプリプレグを40℃で180日間放置した後の、ガラス転移温度を測定したところ4℃であった。上記プリプレグを8枚積層し、130℃、2時間の条件下で硬化

して得られた複合材料パネルのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、144℃であった。このパネルの層間剪断強度を測定したところ、77MPaであった。

【0098】実施例13

以下の材料を混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート” 828
(油化シェルエポキシ(株)製) 30部
- ・ビスフェノールA型エポキシ樹脂“エピコート” 1001
(油化シェルエポキシ(株)製) 35部
- ・フェノールノボラック型エポキシ樹脂“エピコート” 154
(油化シェルエポキシ(株)製) 35部
- ・シリカ微粒子“アエロジル” 380 10部
- ・実施例4(1)で調製したイミダゾール含有粒子 4部
- ・ホウ酸トリブチルエステルとフェノール樹脂と
ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物
- “キュアダクト” L-01B (四国化成工業(株)製) 2. 5部
- ・ジシアンジアミド 4部

【0099】上記エポキシ樹脂を130℃で2時間加熱して硬化した樹脂板の曲げ弾性率測定を行った。曲げ弾性率は3430MPaであった。上記エポキシ樹脂組成物から、実施例1と同様にしてプリプレグを得た。このプリプレグのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、0℃であった。このプリプレグを40℃で180日間放置した後の、ガラス転移温度を測定したところ2℃であった。上記プリプレグを8枚積層し、130℃、2時間の条件下で硬化して得られた複合材料パネルのガラス転移温度をDSC法で測定したところ、144℃であ

った。

【0100】

【発明の効果】本発明の繊維強化複合材料用エポキシ樹脂組成物およびプリプレグは、従来のエポキシ樹脂組成物およびプリプレグに比べ、保存安定性に優れ、従来品より長期間の保存、あるいは従来品より高い温度での保管が可能であり、取扱性および経済的に有利である。また、適度な硬化性および硬化速度を有しており、耐熱性などの物性に優れた硬化物を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 7/02			C 0 8 K 7/02	
C 0 8 L 9/02	L B P		C 0 8 L 9/02	L B P
29/14	L G U		29/14	L G U
67/00	L P C		67/00	L P C
69/00	L P Q		69/00	L P Q
71/10	L Q K		71/10	L Q K
77/00	L Q T		77/00	L Q T
79/08	L R C		79/08	L R C
81/06	L R F		81/06	L R F